Ueber die Einwirkung

von

Hydrazinhydrat auf Ketokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Karl Thun

aus Barmen.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Ueber die Einwirkung

von

Hydrazinhydrat auf Ketokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Karl Thun

aus Barmen.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer zu Erlangen ausgeführt.

Ich erfülle an dieser Stelle die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Th. Curtius, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für die Unterstützung, die er mir durch Rath und That reichlich angedeihen liess, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

A. Einleitung.

Wenn man die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten verfolgt, so findet man, dass ein grosser Theil der schönen Errungenschaften, welche namentlich durch die Synthese organischer Körper diese Entwicklung herbeigeführt haben, auf einer Reaktion beruht, die man mit dem allgemeinen Namen „Condensation" bezeichnet hat. Unter Condensation versteht man im allgemeinen die Vereinigung von wenigstens zwei Körpern unter Wasserabspaltung.

Als besonders zu Condensationen geeignet haben sich die Körperklassen der Aldehyde und Ketone erwiesen, indem ihre Glieder besonders leicht in genannter Weise in Reaktion treten. So bildet sich sehr leicht aus zwei Molekülen des gewöhnlichen Acetaldehyds durch längeres Stehenlassen mit verdünnter Salzsäure und nachheriger Behandlung mit Chlorzink der ungesättigte Crotonaldehyd, so entsteht aus 3 Molekülen Aceton bei der Behandlung mit H_2SO_4 unter Austritt von 3 Molekülen H_2O Mesitylen.

In noch weit höherem Maasse zeigen die Aldehyde und Ketone die Eigenschaft, sich mit stickstoffhaltigen Basen zu condensiren, und zwar wirken einige der letzteren derartig allgemein auf diese Körper ein, dass man sie zur Aufsuchung und Abscheidung der Aldehyde und Ketone benutzen kann. So verbindet sich Hydroxylamin

mit Aldehyden und Ketonen zu den sogenannten Aldoximen und Ketoximen. Phenylhydrazin wirkt ebenfalls sehr leicht auf die Glieder der obengenannten Körperklassen unter Bildung von Hydrazonen. Die zuletzt genannten Reaktionen verlaufen so glatt, dass E. Fischer Phenylhydrazin als allgemeines Reagens auf Aldehyde und Ketone einführen konnte.

Wenn nun schon substituirte Hydrazine in so lebhafter Weise auf Körper mit Aldehyd- oder Ketogruppen einwirken, so war es vorauszusehen, dass das Hydrazin selbst diese Eigenschaften in noch höherem Maasse zeigen würde. Das Diamid oder Hydrazin N_2H_4 war bis zum Jahre 1887 unbekannt, in welchem es Curtius[1]) gelang, dasselbe in Form seiner Salze aus Tri-Azoessigsäure durch Behandeln mit Mineralsäuren abzuscheiden.

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 6\ H_2O = 3\ N_2H_4 + 3\ C_2O_4H_2$$

Tri-Azoessigsäure Hydrazin Oxalsäure.

Curtius und Jay[2]) untersuchten auch das Verhalten des Hydrazins gegen Aldehyde und fanden, dass es sich schon in stark saurer Lösung sehr leicht mit den letzteren zu wohl charakterisirten Körpern vereinigte. So gibt z. B. Hydrazin und Benzaldehyd nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5COH \\ C_6H_5COH \end{matrix} \quad \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5CH = N \\ C_6H_5CH = N \end{matrix} + H_2O$$

Benzalazin.

Salicylaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd verhalten sich vollständig analog; es treten immer zwei Moleküle des Aldehyds mit einem Molekül Hydrazin in Reaktion. Benzalazin geht sehr leicht bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unter Aufnahme

---

1) Ber. XX 1632.

2) J. pr. Ch. [2] 39.

von 4 Atomen Wasserstoff in das symmetrische Dibenzylhydrazin über,

$$\begin{array}{l} N = CH - C_6H_5 \\ | \\ N = CH - C_6H_5 \end{array} + 2\ H_2 = \begin{array}{l} NH - CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ NH - CH_2 - C_6H_5 \end{array}$$

welch' letzteres bei energischer geleiteter Reduktion nochmals 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und dadurch in 2 Moleküle Benzylamin zerfällt.

$$\begin{array}{l} N = CH - C_6H_5 \\ | \\ N = CH - C_6H_5 \end{array} + 3\ H_2 = \begin{array}{l} NH_2 - CH_2 - C_6H_5 \\ \\ NH_2 - CH_2 - C_6H_5 \end{array}$$

Besonders charakteristisch für die Azinverbindung ist ihre Eigenschaft, in der Siedehitze in Stickstoff und den betreffenden Kohlenwasserstoff glatt zu zerfallen. So liefert Benzalazin beim Destilliren nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} N = CH - C_6H_5 \\ | \\ N = CH - C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH - C_6H_5 \\ \| \\ CH - C_6H_5 \end{array} + N_2$$

Stickstoff und Stilben.

Curtius und Jay fanden ferner[1]), dass Hydrazinhydrat sich mit Acetessigaether durch Abspaltung von H_2O und Alkohol unter Bildung eines Pyrazolonderivates vereinigen.

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CO - CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ \diagup \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} N = C - CH_3 \\ | \quad | \\ HN \quad CH_2 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad CO \end{array} + H_2O + C_2H_5OH$$

Um nun weiteren Aufschluss darüber zu erhalten, wie sich das Diamid den verschiedenartigen Körpern mit Ketogruppen gegenüber verhielte, veranlasste mich im November 1888 Herr Prof. Curtius, die Condensationsproducte von Ketokörpern mit Hydrazin näher zu untersuchen.

---

1) J. pr. Ch. [2] 39.

Nach der Methode von Curtius und Schulz[1]) dargestelltes Hydrazinhydrat stellte mir Herr Prof. Curtius in ausgiebiger Weise zum Studium dieser Reaktionen zur Verfügung.

B. Theoretischer Theil.

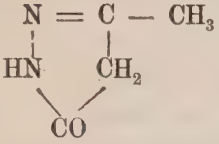
Curtius[2]) hat die Ansicht ausgesprochen, dass die beiden Amide des Hydrazins Keto- oder Aldehydgruppen gegenüber vollkommen gleichwerthig sich verhalten müssen. Es folgt daraus, dass 1 Molekül Diamid entweder mit 2 Keto- oder Aldehydgruppen in Reaktion treten wird, oder dass, falls nur eine Ketogruppe zur Reaktion verwendet wird, je ein Wasserstoffatom der beiden Amide des Hydrazins mit dem Sauerstoffatom des Carbonyls als Wasser austreten wird. Im ersten Falle entstehen „Azinverbindungen", im andern Falle Hydrazoverbindungen, welche durch die Gruppe $\left(C<\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\right)''$ charakterisirt sind. Die Bildung einer Base aus Hydrazinhydrat, welche nach Art des Phenylhydrazins oder Diphenylhydrazins constituirt ist, also durch das Radicale ($RHN - NH_2$) oder ($R_2N - NH_2$) charakterisirt wäre, ist nach dieser Voraussetzung, dass die beiden Amide gleichwerthig sind, nicht denkbar.

Das Experiment hat diese Regel überall, wie aus dem weitern Verlauf dieser Abhandlung hervorgeht, bestätigt, eine Ausnahme von dieser Regel bilden nur die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf B-Ketonsäureaether.

1) J. pr. Ch. [2] 39.
2) J. pr. Ch. [2] 39.

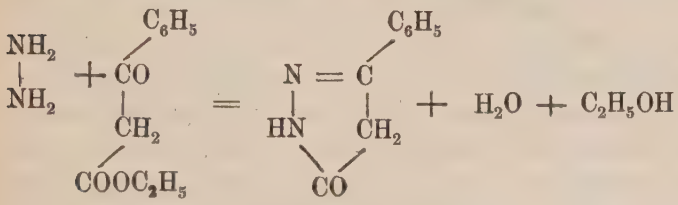
I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf B-Ketonsäureaether.

Curtius und Jay[1]) haben schon die Einwirkung von Acetessigaether auf Hydrazinhydrat verfolgt. Es entsteht unter Wasser und Alkoholaustritt, wie schon oben angegeben wurde, ein (3) Methylpyrazolon, welchem die Constitution



auf Grund des Verlaufes der Reaktion bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigaether zugeschrieben wurde.

Ich habe, um die allgemeinere Natur dieses Prozesses zu bestätigen, auch Hydrazin auf Benzoylessigaether einwirken lassen, wobei unter Zugrundelegung der Pyrazolonbildung die Reaktion nach der Gleichung:



(3) Phenylpyrazolon

verläuft.

Es entsteht das dem Methylpyrazolon von Curtius und Jay analoge Phenylpyrazolon. Beide Körper verhalten sich einerseits wie schwache Säuren, anderseits wie schwache Basen, sie geben Silber und Ammoniumsalze und ebenso verbinden sie sich mit Salzsäure. Alle diese Salze sind relativ unbeständig, das Ammonsalz zersetzt sich beim Eindampfen der Lösung, die schön krystallisirenden Chlorhydrate verlieren ihre Salzsäure schon beim Trocknen wieder zum Theil.

---

1) J. pr. Ch. [2] 39.

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketone.

Von gewöhnlichen Ketonen habe ich folgende auf Hydrazinhydrat einwirken lassen:

1) Aceton,
2) Methylaethylketon,
3) Methylpropylketon,
4) Methylhexylketon,
5) Diaethylketon,
6) Acetophenon.

Sämmtliche reagiren in derselben Weise mit Hydrazin unter Bildung gut charakterisirter Körper, und zwar die niedern Glieder mit grosser Heftigkeit, die höheren beim Erwärmen, Acetophenon erst im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur.

Die Reaktion geht in der Weise vor sich, dass sich gerade wie von den Aldehyden zwei Moleküle mit 1 Molekül Hydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigen. Die erhaltenen Körper sollen, da sie das wasserstofffreie einfach unter sich gebundene Stickstoffmolekül enthalten[1]), um ihre Ableitung von den Ketonen anzudeuten, mit dem Namen „Ketazine" bezeichnet werden.

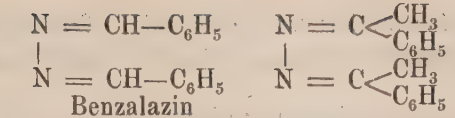
Zunächst könnte diese Reaktion im Sinne des folgenden Schemas verlaufen:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CO{<}^{CH_3}_{C_6H_5} \\ CO{<}^{C_6H_5}_{CH_3} \end{matrix} = 2\,H_2O + \begin{matrix} N = C{<}^{CH_3}_{C_6H_5} \\ | \\ N = C{<}^{CH_3}_{C_6H_5} \end{matrix}$$

Die so entstandene Verbindung wäre aufzufassen als ein Derivat des Benzalazins; als ein Dimethylbenzalazin

---

[1]) J. pr. Ch. [2] 39.



Benzalazin

Methylphenylketazin = Dimethylbenzalazin,

indem es sich vom Benzalazin nur dadurch unterscheidet, dass die Wasserstoffatome der Methingruppen durch Methyle ersetzt sind.

Gegen diese Annahme spricht jedoch durchaus das Verhalten der Ketazine. Benzalazin lässt sich wie schon in der Einleitung angegeben wurde, sehr leicht durch Natriumamalgam zu symmetrischem Dibenzylhydrazin und weiter durch Natrium in alkoholischer Lösung zu 2 Molekülen Benzylamin reduciren, die Ketazine verhalten sich dagegen denselben Reaktionsmitteln gegenüber sehr beständig. Dimethylketazin und Methylpropylketazin scheinen durch Natriumamalgam gar nicht verändert zu werden, Phenylmethylketazin wird zunächst ebenfalls nicht angegriffen, bei längerem Stehen oder beim Erwärmen geht es unter Wasseraufnahme wieder in Acetophenon und Hydrazin über.

Ausserordentlich verschieden von den Aldehydcondensationsproducten des Hydrazins (Aldazine) ist ferner das Verhalten der Ketazine bei der Destillation. Während die ersteren Körper, z. B. Benzalazin, schon beim Schmelzen Stickstoff abgeben und bei der Destillation glatt in N_2 und Stilben zerfallen[1]), sind sämmtliche Ketazine vollkommen unzersetzt destillirbar; sogar Methylphenylketazin, dessen Kochpunkt über der Temperatur des siedenden Quecksilbers liegt, wird selbst durch mehrfaches Destilliren nicht verändert. Auf Grund dieser Thatsachen erscheint es wohl

[1]) J. pr. Ch. [2] 39.

berechtigt, für die Ketazine eine andere Constitution anzunehmen als für die Aldazine. Da nun dem Benzalazin auf Grund seiner leichten Reducirbarkeit die Formel $\begin{array}{l} N = CHR \\ | \\ N = CHR \end{array}$ zukommt, bleibt für die Constitution der Ketazine nur die Formel $R_2C\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ | \\ \diagdown N \diagup \end{array}CR_2$ übrig.

Ihre Entstehung würde sich nach folgendem Schema erklären,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CO + \begin{array}{c} HNH \\ | \\ HNH \end{array} + CO<\!\!\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array}$$

$$+ 2\ H_2O$$

und zwar hat man sich den Verlauf dieser Reaktion in zwei Phasen zu denken. Zunächst würde, wie bei der später zu beschreibenden Einwirkung von Hydrazin auf Isatin oder Diketone der Ketonsauerstoff eines Moleküls mit je einem Wasserstoffatom der beiden Amidogruppen nach folgender Gleichung als Wasser austreten.

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array} + OC<\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} NH \\ | \\ NH \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

Dimethylketohydrazin.

Dieser Körper reagirt dann weiter mit einem zweiten Molekül Keton unter Bildung des Ketazins.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CO + \begin{array}{c} HN \\ | \\ HN \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{c} N \\ N \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} + H_2O.$$

Ein Zwischenprodukt von der Formel $\begin{array}{c} NH \\ | \\ NH \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$ ist allerdings bis jetzt nicht beobachtet worden, auch bei Einwirkung von einem Molekül Keton auf ein Molekül Hydrazin bildet sich stets das Ketazin, während der Ueberschuss an Hydrazinhydrat unverändert übrig bleibt.

Demnach hat man die Ketazine zu betrachten als Derivate eines folgenden Körpers von der Constitutionsformel:

$H_2C<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>CH_2$, eines Methylenazins.

Die 4 Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen dieses Methylenazins sind in den Ketazinen sämmtlich durch Alkoholradikale ersetzt.

z. B. $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$

Methylphenylketazin.

Die Constitution der Ketazine wäre demnach derjenigen des Phenazins vollkommen analog:

$C_6H_4<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>C_6H_4$,

mit welchem sie ja auch die Eigenschaft, unzersetzt zu destilliren, gemein haben. In Folge der leichten Oxydirbarkeit des Ketokohlenstoffatoms werden die Ketazine schon in der Kälte durch Säuren angegriffen, indem sie unter Wasseraufnahme wieder in ihre Componenten zerfallen, z. B.

$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + 2\ H_2O = 2\ CO<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + N_2H_4.$

Gegen Alkalien sind diese Körper relativ beständig.

III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diketone.

In den Diketonen werden durch Einwirkung von Hydrazin die Ketosauerstoffatome successive durch die Hydrazogruppe (N_2H_2) ersetzt. Ich habe vornehmlich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzil untersucht.

Kocht man ein Molekül Hydrazinhydrat mit einem Molekül Benzil in alkoholischer Lösung, so entsteht in berechneter Menge nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CO - C_6H_5 \\ | \\ CO - CH_5 \end{matrix} = H_2O + (N_2H_2) = \begin{matrix} C \\ | \\ CO \end{matrix} - \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Monohydrazobenzil oder Benzoylphenylhydrazomethylen,

ein in Blättern krystallisirender Körper von der Formel $(N_2H_2) = \begin{matrix} C \\ | \\ CO \end{matrix} - \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$, welchen ich als Monohydrazobenzil bezeichnen will, den man aber als Derivat des Hydrazomethylens $CH_2 < \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}$ auch Phenylbenzoylhydrazomethylen benennen kann. Diese Reaktion vollzieht sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Kocht man dagegen Benzil mehrere Tage in alkoholischer Lösung mit 2 Molekülen Hydrazinhydrat, oder erwärmt man die Mischung in geschlossener Röhre einige Stunden auf 100°, so wird auch die zweite Ketogruppe durch die Gruppe (N_2H_2) ersetzt. Es entsteht nach der Gleichung:

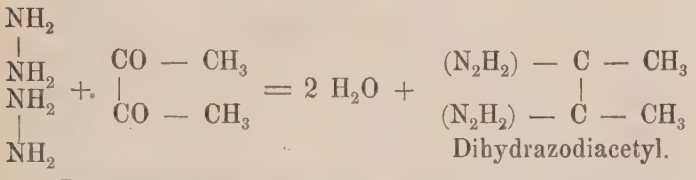
$$(N_2H_2) = \begin{matrix} C \\ | \\ CO \end{matrix} - \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} =$$

$$(N_2H_2) = \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} - \begin{matrix} CH_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

$$(N_2H_2)$$

das in langen Nadeln krystallisirende Dihydrazobenzil $(N_2H_2) = \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} - \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$. Denselben Körper erhält man, wenn man das schon fertige Monohydrazobenzil mit wenig Alkohol und einem Molekül Hydrazinhydrat in geschlossenem Rohre einige Zeit lang im Wasserbade erhitzt. Auf Diacetyl wirkt Hydrazinhydrat schon in der Kälte sehr heftig

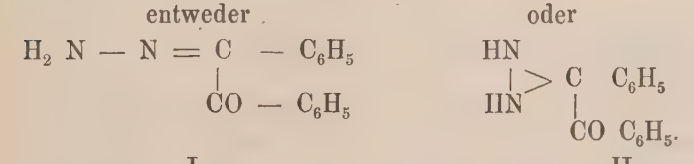
ein. Durch Zusatz von 2 Molekülen Hydrazin gewinnt man in berechneter Menge das in grossen farblosen Nadeln krystallisirende Dihydrazodiacetyl.



Dihydrazodiacetyl.

Das Monohydrazodiacetyl ist nicht isolirt worden, man kann indessen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetyl ebenfalls sehr deutlich merken, dass sich zunächst die Monohydrazoverbindung bildet. Das erste Molekül Base wirkt ausserordentlich heftig unter starker Erhitzung und unter Abscheidung eines gelblichen bald erstarrenden Oeles, welches jedenfalls die Monohydrazoverbindung ist, auf das Diketon ein, der Zusatz des zweiten Moleküles Hydrazinhydrat verursacht dagegen keine wesentliche freiwillige Erwärmung mehr.

Für diese Hydrazoverbindungen, z. B. für das Monohydrazobenzil sind folgende zwei Constitutionsformeln möglich:



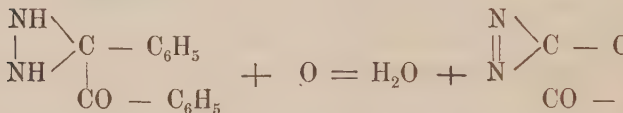
I. II.

Käme diesen Körpern eine Constitution im Sinne der Formel I zu, so müssten dieselben, namentlich das Dihydrazobenzil starke Basen repräsentiren. Sie geben aber mit Säuren keine Salze mehr, sondern verhalten sich selbst vielmehr wie schwache Säuren, Monohydrazobenzil z. B. gibt auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak ein gelbes unbeständiges Silbersalz.

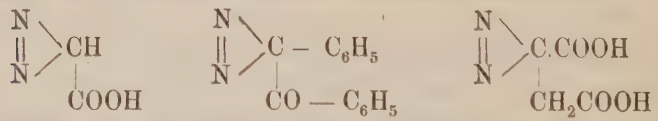
Sehr interessant ist nun das Verhalten dieser Hydrazoverbindungen gegen Oxydationsmittel und beim Erhitzen für sich.

1. Verhalten der Hydrazoverbindungen gegen Oxydationsmittel.

Schüttelt man Hydrazobenzil in einer Bezollösung in der Kälte mit Quecksilberoxyd, so treten die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe $(N_2H_2)''$ mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxyds als Wasser aus und es entsteht nach der Gleichung:



eine Azoverbindung, welche wie die Diazoessigsäure und Diazobernsteinsäure durch die Gruppe $\left(C\begin{smallmatrix}-N\\ \|\\ -N\end{smallmatrix}\right)''$ charakterisirt und am besten als ein Derivat des Azomethylens $CH_2\begin{smallmatrix}N\\ \|\\ N\end{smallmatrix}$ bezeichnet wird, und zwar als solches, worin ein Wasserstoffatom durch Phenyl, das zweite durch Benzoyl ersetzt ist, also als Phenylbenzoylazomethylen. Man kann dieselben auch als ein Benzylphenylketon $\begin{smallmatrix}CH_2\,.\,C_6H_5\\ |\\ CO\,.\,C_6H_5\end{smallmatrix}$ auffassen, in welchem die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch die Gruppe $(N_2)''$ vertreten sind und dementsprechend als „Diazobenzylphenylketon" bezeichnen. Der oben genannte Körper besitzt also eine der Diazoessigsäure und Diazobernsteinsäure analoge Constitution,

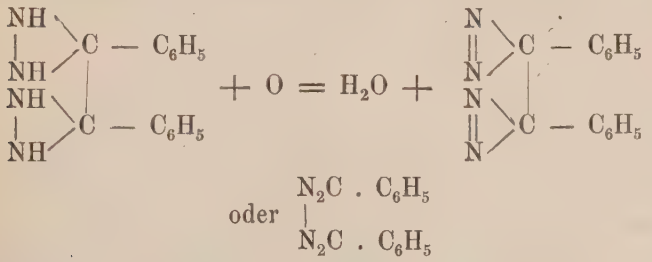


Diazoessigsäure (Diazobenzoylphenylketon) Phenylbenzoylazomethylen Diazobernsteinsäure

und ist in der That in seinen Eigenschaften den Diazofettsäuren ausserordentlich ähnlich.

Der Körper verhält sich wie eine echte fette Diazoverbindung, er ist prachtvoll orangeroth gefärbt, schmilzt unter Stickstoffentwicklung und braust beim Uebergiessen mit Säuren schon in der Kälte sowie beim Kochen mit Wasser oder bei der Behandlung mit Jod in kalter aetherischer Lösung unter Stickstoffentwicklung auf. Die Umsetzungsprodukte, welche unter dem Einfluss dieser Reagentien entstehen, sind noch nicht untersucht worden.

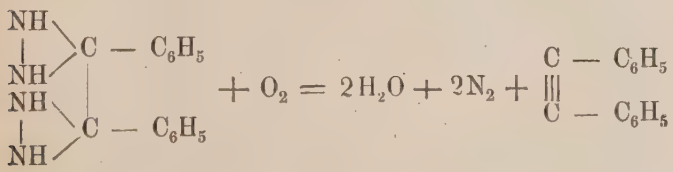
Dihydrazobenzil wird unter denselben Bedingungen ebenfalls sehr leicht durch Quecksilberoxyd oxydirt. Es sollte nach der Gleichung:



oder

Diphenyldi-azomethylen entstehen.

Dieser Körper zersetzt sich jedoch sofort in der kalten Benzollösung unter Stickstoffentwicklung weiter, die anfangs roth gefärbte Lösung wird farblos und liefert beim Verdunsten die berechnete Menge an Tolan. Dihydrazobenzil zerfällt demnach unter der Einwirkung von Quecksilberoxyd nach der Gleichung:



glatt in Wasser, Stickstoff und Tolan.

2. Verhalten der Hydrazoverbindungen des Benzils beim Erhitzen.

Die Hydrazoverbindungen spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ihren Stickstoff gasförmig ab, während die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe mit dem Kohlenstoffatom, an welchem diese Gruppe sich befindet, verbunden bleiben. Nebenher verläuft eine secundäre Reaktion, indem ein kleiner Theil des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird. Diese Nebenreaktion tritt stärker auf, wenn man bei gewöhnlichem Luftdruck und nicht im Vacuum arbeitet. Erhitzt man Hydrazobenzil auf 149°, so schmilzt es und es beginnt sofort eine regelmässige Stickstoffentwicklung, die sich bei weiterem Erhitzen zu einer lebhaften Siedeerscheinung steigert. Als Endproduct erhält man Benzylphenylketon.

$$\begin{array}{l} NH \\ | \\ NH \end{array}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\! \begin{array}{l} C - C_6H_4 \\ | \\ CO - C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ CO_2 - C_6H_5 \end{array} + N_2$$

Während Monohydrazobenzil beim Erhitzen der Hauptreaktion nach nur Stickstoff verliert, zersetzt sich das Dihydrazobenzil durch Erhitzen im Vacuum auf 230° unter reichlicher Ammoniak- und Stickstoffabspaltung. Die Gasentwicklung hört schliesslich auf, und neben Spuren eines nach Benzonitril riechenden Oeles krystallisirt aus dem Rückstand beim Aufnehmen mit Alkohol ein Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_2$ in hellgelben blitzenden Krystallprismen vom Schmelzpunkt 163° aus. Die Ausbeute an dieser Substanz beträgt mehr als 60%.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$6 \begin{array}{l} (N_2H_2)\ C - C_6H_5 \\ | \\ (N_2H_2)\ C - C_6H_5 \end{array} = 4\ NH_3 + 7\ N_2 + 3\ C_{28}H_{24}N_2.$$

Dieser Körper ist eine echte Azinverbindung, wie aus folgenden Reaktionen hervorgeht.

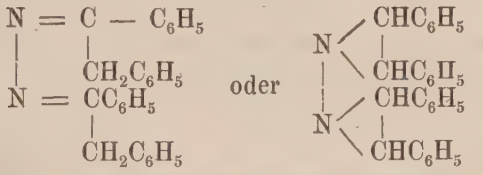
1) Er wird vom Quecksilberoxyd beim Kochen in einer Benzollösung nicht verändert, enthält also keine Wasserstoffatome mehr am Stickstoff.

2) Er zerfällt durch Kochen mit Mineralsäuren glatt nach der Gleichung:

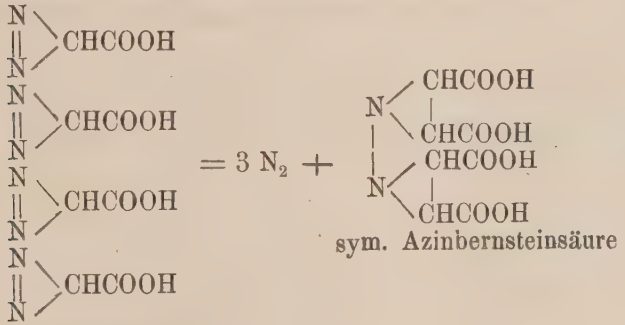
$$C_{28}H_{24}N_2 + 2\ H_2O = N_2H_4 + 2\ \begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix}$$

in Hydrazin und Benzylphenylketon.

3) Er zerfällt durch längeres Kochen in Stickstoff und einen bei 258° schmelzenden weissen Körper[2]). Auf Grund dieser Reaktionen ist der Körper als Azindibenzyl zu betrachten, und ihm die Constitution



zuzuschreiben, das heisst der Körper entspricht in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten der sym. oder unsym. Azinbernsteinsäure von Curtius[1]), welch' letztere durch Erhitzen aus Diazoessigaether resp. Diazobernsteinsäureaether unter Stickstoffentwicklung sich bilden.

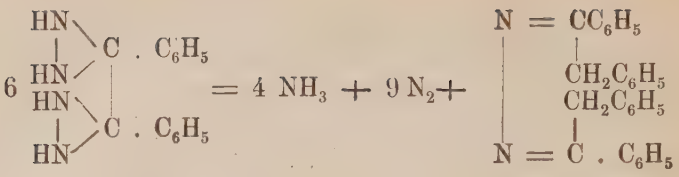


Diazoessigsäure

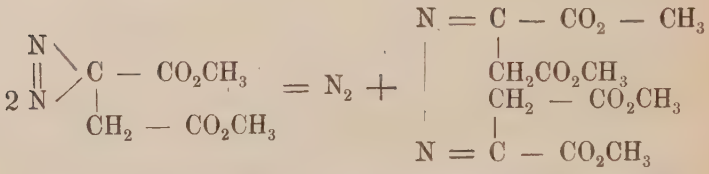
sym. Azinbernsteinsäure

1) J. pr. Ch. [2] 39.

2) Zu einer genaueren Untersuchung desselben reichte das Material nicht aus.

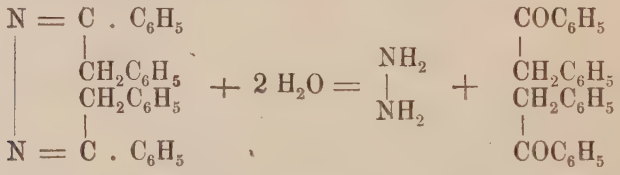


Azindibenzyl



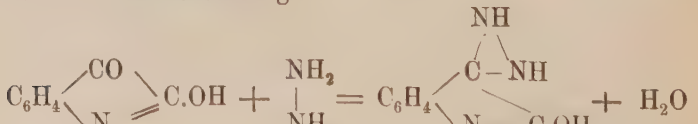
Diazobernsteinsäureaether. unsym. Azinbernsteinsäure.

Die unsymmetrische Constitution entspricht am besten dem Zerfall der Verbindung beim Kochen mit Säuren in Benzylphenylketon und Hydrazin.



Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin.

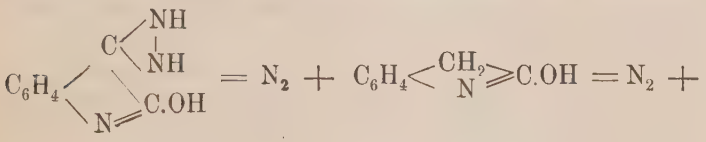
Isatin verhält sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat den Diketonen analog. Der Sauerstoff der Ketogruppe wird durch die Hydrazogruppe (N_2H_2) schon in der Kälte in alkoholischer Lösung ersetzt. Der Prozess verläuft nach der Gleichung:



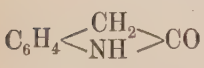
Hydrazoisatin.

Hydrazoisatin krystallisirt in schmutzig hellgelben Blättchen. Es ist dem Hydrazobenzil in allen seinen Reaktionen

vollkommen ähnlich. Beim Schmelzen geht Hydrazoisatin unter lebhafter Stickstoffentwicklung nach der Gleichung:



Pseudooxindol



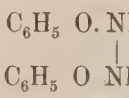
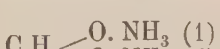
Oxindol

in Pseudooxindol resp. Oxindol über. Die Ausbeute an Oxindol, welches durch die Ueberführung in Acetyloxindol identificirt wurde, beträgt mehr als 60 % der Theorie. Neben dem Stickstoff entweicht beim Destilliren von Hydrazoisatin bei gewöhnlichem Druck auch Ammoniak.

Durch Oxydation des Hydrazoisatins mit Quecksilberoxyd erhält man Azoisatin und zwar das Quecksilbersalz dieser Verbindung in Gestalt eines braunen Pulvers, welches beim Erhitzen sehr lebhaft verpufft, in alkoholischer Lösung mit Jod versetzt, Stickstoff entwickelt, und beim Zusatz von Säuren unter Stickstoffentwicklung aufbraust. Diese dem Phenylbenzoylazomethylen entsprechende Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Hydrazinhydrat und Phenole.

Ich habe auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenol und Hydrochinon untersucht, um zu erfahren, ob der Phenolsauerstoffatom nicht mit dem Diamid in Reaktion träte. Es bildeten sich aber, auch durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130°, nur Phenoldiammoniumsalze,

 u. 

Phenoldiammonium Hydrochinondiammonium,

welche durch Versetzen mit Wasser schon in der Kälte wieder in ihre Componenten zerfallen. Das Hydrochinondiammonium krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen Prismen.

Folgende allgemeine Gesichtspunkte lassen sich aus den beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Ketokörper ableiten:

1) Hydrazin wirkt nicht in saurer Lösung auf Ketone ein, weil die entstehenden Condensationsproducte nicht wie die Aldazine d. h. die Condensationsproducte von Hydrazin und Aldehyden in saurer Lösung beständig sind, sondern durch Säuren schon wieder in ihre Componenten zerfallen. Man gewinnt die Condensationsproducte von Hydrazin und Ketokörpern daher am besten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ketone mit oder ohne Zusatz von Alkohol.

2) Hydrazinhydrat und β-Ketonsäureaether reagiren unter Abspaltung von Wasser und Alkohol unter Bildung von Pyrazolonderivaten.

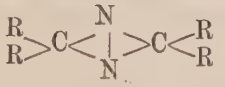
$$R.CO\,CH_2\,CO_2\,C_2\,H_5 + N_2\,H_4 = H_2O + C_2\,H_5\,OH + \begin{array}{l} N = C.R \\ | \quad\quad | \\ HN \quad CO \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad CH_2. \end{array}$$

3) Hydrazinhydrat und gewöhnliche Ketone reagiren nach der Gleichung:

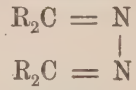
$$\begin{array}{l} R \\ R \end{array}\!\!\diagdown\!\!\diagup CO + \begin{array}{l} HNH \\ | \\ HNH \end{array} + CO\!\!\begin{array}{l}\diagup R \\ \diagdown R\end{array} = 2\,H_2O + \begin{array}{l} R \\ R \end{array}\!\!\diagdown\!\!\diagup C \begin{array}{l} N \\ \| \\ N \end{array} C\!\!\begin{array}{l}\diagup R \\ \diagdown R\end{array}$$

unter Bildung von Ketazinen. Die Reaction verläuft bei den Gliedern mit niederen Alkoholradicalen ausserordentlich stürmisch. Die Ketone der aromatischen Reihe reagiren nur beim Erwärmen. Die Ketazine destilliren unzersetzt und verhalten sich gegen Reduktionsmittel sehr indifferent, während die Aldazine durch Destilliren in Stickstoff und Kohlenwasserstoffe zerfallen und unter dem Einfluss von

Reduktionsmitteln mit Leichtigkeit Wasserstoff addiren. Dieser Verschiedenheit im Verhalten genügen die nachstehenden Constitutionsformeln, indem den Ketazinen eine dem Phenazin analoge Constitution zugetheilt wird:

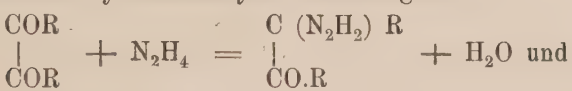


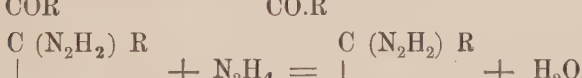
Ketazin



Aldazin.

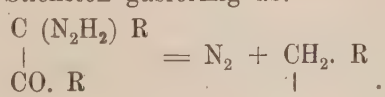
4) Hydrazin wirkt auf Ortho-Diketone unter successivem Ersatz der Ketosauerstoffatome durch die Gruppe $\begin{pmatrix} NH \\ NH \end{pmatrix}''$, welche Hydrazogruppe genannt wird, ein, und es bilden sich Hydrazomethylenverbindungen.





Ebenso wirkt Hydrazin auf Körper, welche nur eine Ketogruppe in einem Ringe enthalten, wie das Isatin. Es ersetzt in derselben Weise auch den Sauerstoff von Ketogruppen, welche zwischen Stickstoff und Kohlenstoffatomen sich befinden[1]).

Die Hydrazoverbindungen der Orthodiketone, welche nur eine Hydrazogruppe enthalten und die man auch wie bereits oben erwähnt als Derivate des Hydrazomethylens auffassen kann, spalten beim Destilliren ihren Gehalt an Stickstoff gasförmig ab.



1) Paal und Busch, Ber. XXII 2692.

So zerfällt Benzoylphenylhydrazomethylen (Hydrazobenzil) in Stickstoff und Benzylphenylketon, Hydrazoisatin in Stickstoff und Oxindol.

Beim Destilliren der Hydrazoverbindungen von Orthodiketonen mit zwei Hydrazogruppen geht mit dem Stickstoff auch ein Theil des Wasserstoffs als Ammoniak fort. Es bilden sich intermediär Azinverbindungen und schliesslich ungesättigte Kohlenwasserstoffe (siehe die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzil).

Die Hydrazomethylenverbindungen (Derivate der Diketone mit einer Hydrazogruppe) liefern mit Quecksilberoxyd in der Kälte Azokörper (Derivate des Azomethylens), welche sich genau wie die Diazofettsäuren verhalten, und wie diese durch die Gruppe $C\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases}$ charakterisirt sind,

$$\begin{array}{l} C\,(N_2H_2)\,R \\ | \\ CO\,.\,R \end{array} + O = \begin{array}{l} C = N_2R \\ | \\ CO\,.\,R \end{array} + H_2O.$$

Die Derivate der Diketone mit zwei Hydrazogruppen zerfallen unter dem oxydirenden Einfluss des Quecksilberoxyds glatt in Wasser, Stickstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

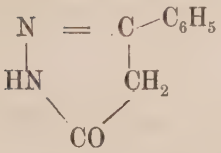
$$\begin{array}{l} C\,(N_2H_2)\,R \\ | \\ C\,(N_2H_2)\,R \end{array} + O_2 = 2\,H_2O + 2\,N_2 + \begin{array}{l} C\,.\,R \\ \| \\ C\,.\,R \end{array}.$$

C. Experimenteller Theil.

1) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Ketonsäureaether.

Hydrazinhydrat wirkt auf Benzoylessigaether in derselben Weise ein, wie auf Acetessigaether unter Bildung von

(3) **Phenylpyrazolon**



Lässt man Hydrazinhydrat auf Benzoylessigaether in äquivalenten Mengen einwirken, so tritt eine lebhafte Reaktion ein und die Mischung erwärmt sich stark, beim Erkalten scheidet sich das Phenylpyrazolon in dicken, harten weissen Prismen aus und eine klare Flüssigkeit bleibt zurück; dieselbe lässt sich anzünden und verbrennt mit blauer Flamme, ein Zeichen, dass Alkohol freigeworden ist.

Zur praktischen Darstelluug mischt man 50 gr. Benzoylessigaether mit ca. 150 gr. Alkohol und 13 gr. Hydrazinhydrat, die Reaktion wird durch schwaches Erwärmen eingeleitet. Man muss beim Erhitzen vorsichtig verfahren, da die Reaktion sehr plötzlich unter Wärmeentwicklung und starkem Aufschäumen eintritt. Nach dem Erkalten scheidet sich fast die ganze Menge des entstandenen Phenylpyrazolons als weisse Krystallmasse aus, während nur 3—4 gr. in Lösung bleiben, die durch Abdampfen ziemlich rein erhalten werden können. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das zuerst ausgeschiedene Product ist nach zweimaligem Waschen mit absolutem Alkohol vollständig rein.

Phenylpyrazolon ist ein rein weisser Körper, der aus Alkohol bei langsamem Erkalten in derben Prismen krystallisirt, in Wasser ist es schwer löslich.

Es schmilzt bei 236°, indem es stark braun wird und sich zersetzt, beim Kochen mit verdünten Säuren und Alkalien ist es beständig. In nicht zu verdünntem Ammoniak löst es sich auf unter Bildung eines unbeständigen Ammoniaksalzes, jedoch löst es sich schwerer wie Methylpyra-

zolon. Eine Analyse ergab folgende Resultate: 0,1400 gr. Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3460 gr. CO_2 und 0,0622 gr. H_2O; entsprechend 0,09436 gr. C und 0,00691 gr. H. 0,1055 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 13° und 748 mm 16,2 ccm N; entsprechend 0,018638 gr. N bei 0° und 760 mm

	berechnet für $C_9H_8N_2O$		gefunden
C_9	= 108 —	67,50%	67,40
H_8	= 8 —	5,00%	4,93
N_2	= 28 —	17,50%	17,66
O	= 16 —	10,00%	10,01
	160 —	100,00%	100,00.

Salzsaures Phenylpyrazolon bildet sich, wenn man Phenylpyrazolon mit mässig concentrirter Salzsäure kocht. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche abgesaugt und auf dem Thonteller getrocknet wurden; es schmilzt bei 195°. Das salzsaure Phenylpyrazolon ist ein sehr unbeständiger Körper, welcher sich im trockenen Zustand unter Verlust von HCl zersetzt. Schon nach kurzer Zeit verlieren die Nadeln ihren Glanz, und gehen schliesslich zum Theil in ein weisses Pulver über. Auch beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, die Lösung wird auch nach längerem Kochen nicht klar, indem sie durch das abgeschiedene, in Wasser schwer lösliche Phenylpyrazolon getrübt wird; setzt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, so löst sich das letztere auf, und es krystallisiren beim Erkalten wieder die seidenglänzenden Nadeln aus.

Eine Analyse des Salzes ergab wegen der leichten Zersetzbarkeit keine genauen Zahlen. 0,2820 gr. Substanz gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,1895 gr. AgCl entsprechend 0,046879 gr. Cl

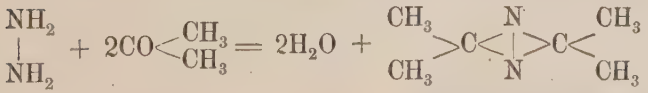
berechnet für	gefunden
$(C_9H_8N_2O)$ HCl	
18,06 % Cl	16,62 %.

Es sei hier noch erwähnt, dass Methylpyrazolon ebenfalls ein salzsaures Salz bildet. Dasselbe wurde erhalten durch Eindampfen einer wässerigen Lösung von Methylpyrazolon mit Salzsäure. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und durch Aether als ein braunes Oel gefällt, das nach längerem Stehen im Vacuum in strahligen Büscheln krystallisirt. Es ist so hygroskopisch, dass es, an die Luft gebracht, schon nach einer Stunde vollständig zerflossen ist. Löst man die Pyrazolone in verdünntem Ammoniak, und fügt Silbernitrat hinzu, so fallen weisse Silbersalze als dicke käsige Niederschläge aus, die selbst in kochendem Wasser vollständig unlöslich sind. Die Analyse ergab keine konstante Zusammensetzung.

Auch andere Schwermetalle gaben mit den Pyrazolonen Niederschläge. So gibt Phenylpyrazolon mit löslichen Quecksilber- und Bleisalzen weisse, mit Mangan gelblichweisse, mit Kupfer und Nickel grüne Fällungen. Methylpyrazolon verhält sich analog, nur ist die Nickelverbindung leichter in Wasser löslich.

2) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketone.

Hydrazin wirkt auf Ketone nach folgender Gleichung:



Dimethylketazin

a. Dimethylketazin

Hydrazinhydrat und Aceton wirken in kleinen Mengen mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein, so dass

man am besten zu einer grösseren Menge Aceton das Hydrazinhydrat allmählig zugibt.

Zu 22 gr. Aceton wurden 10 gr. Hydrazinhydrat vorsichtig zugesetzt. Schon nach Zusatz von einigen Tropfen erwärmt sich das Gemisch so stark, dass es zu sieden beginnt, und man während des Verlaufes der Reaktion kühlen muss. Der Geruch des Acetons verschwindet schon nach kurzer Zeit, und es tritt ein eigenthümlicher Geruch auf; nach Zusatz des letzten Tropfens Hydrazin ist auch die Reaktion beendet.

Die so erhaltene wasserklare Flüssigkeit wurde nun mit trockner Pottasche versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wurde sie abgegossen und der fraktionirten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg rasch bis auf 130°, wo es constant blieb und fast der ganze Kolbeninhalt bis auf einen geringen Rest überdestillirte. Man erhielt auf diese Weise 16,5 gr. reines Product.

Das so erhaltene Dimethylketazin ist eine wasserhelle lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich scharfem coniiartigem Geruch. Es siedet vollkommen unzersetzt bei 130°, hat das spec. Gewicht 0,8365 (bei 21,5° C., nach Westphal) und ist mit H_2O in jedem Verhältniss mischbar.

Durch Mineralsäuren, auch durch Pikrinsäure, wird es schon in der Kälte glatt in Aceton und Hydrazin gespalten, gegen Alkalien ist es beständiger. Eine Analyse ergab folgende Resultate: 0,1639 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3848 gr. CO_2 und 0,1588 H_2O entsprechend 0,10494 gr. C und 0,017644 gr. H.

0,2666 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 744 mm Druck 61 ccm N entsprechend 0,067612 gr. N bei 760 mm und 0° C.

	berechnet für $C_6H_{12}N_2$	gefunden
C_6 = 72 —	64,28 %	64,03 %
H_{12} = 12 —	10,72 „	10,76 „
N_2 = 28 —	25,00 „	25,36 „
112 —	100,00 %	100,15 %

Eine Dampfdichtbestimmung nach V. Meyer wurde im Anilinbade ausgeführt und ergab folgende Resultate:

angewandt: 0,0735 gr.
gefundenes Vol. 16,5 mm
Barometerstand 736 mm

gefunden	berechnet
3,682	3,843
Molekulargew. 106,3	112.

b. Methylaethylketazin

Zu 27 gr. Methylaethylketon wurden 10 gr. Hydrazinhydrat tropfenweise zugefügt. Die Mischung erwärmt sich bis zum Sieden und trübt sich bald durch Ausscheidung von Wasser. Das Product wurde mit Pottasche getrocknet und man erhielt 23 gr., welche der fraktionirten Destillation unterworfen wurden. Die Fraktion von 167 bis 172° wurde gesondert aufgefangen und einer nochmaligen Destillation unterworfen, das Thermometer stieg rasch auf 168° und dann sehr langsam bis 172°, ohne inzwischen constant zu werden, das Product war aber dennoch, wie aus der Analyse ersichtlich, vollständig rein. Die Ausbeute betrug 20 gr.

Das so erhaltene Methylaethylketazin ist in seinen Eigenschaften dem Dimethylketazin sehr ähnlich; es besitzt fast denselben Geruch, ist farblos und hat das spec. Gewicht 0,8335 (bei 24° nach Westphal). Es unterschei-

det sich vom Dimethylketazin dadurch, dass es in Wasser schwer löslich ist. Eine Analyse ergab folgende Zahlen: 0,1335 gr. Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,3354 gr. CO_2 und 0,1398 gr. H_2O entsprechend 0,91472 gr. C und 0,015333 H.

0,1568 gr. gaben mit CuO verbrannt 28,8 ccm N bei 24° und 747 mm Druck entsprechend 0,031726 gr. N bei 0° und 760 mm Druck

	berechnet für: $C_8H_{16}N_2$	gefunden:
C_8	= 96 — 68,57 %	68,51
H_{16}	= 16 — 11,43 „	11,63
N_2	= 28 — 20,00 „	20,23
	140 — 100,00 %	100.37

c. Methylpropylketazin

Zu 34 gr. Methylpropylketon wurden 10 gr. Hydrazinhydrat gebracht, es findet nur eine schwache Erwärmung statt, und man muss die Reaktion durch Erwärmen unterstützen. Das Gemisch wurde mit Pottasche getrocknet und dann von derselben abgegossen. Man erhielt circa 32 gr. Flüssigkeit, welche der fraktionirten Destillation unterworfen wurden.

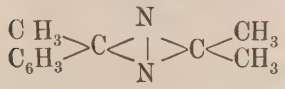
Das Thermometer steigt langsam bis 195°, wo die Siedetemperatur ziemlich constant bleibt und bis 200° die ganze Flüssigkeit bis auf geringe Spuren übergeht. Durch nochmaliges Destilliren wurden 19 gr. Methylpropylketazin vom Siedepunkt 195—200° vollkommen rein erhalten.

Es ist in seinen Eigenschaften den vorherbeschriebenen Ketazinen sehr ähnlich, es mischt sich nicht mit Wasser, besitzt einen eigenthümlichen an Pfeffermünz erinnernden Geruch und hat das spec. Gewicht 0,8330.

0,1215 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3172 gr. CO_2 und 0,1315 gr. H_2O entsprechend 0,86509 gr. C u. 0,014611 gr. H. 0,1317 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 25° und 739 mm 20,7 ccm N entsprechend 0.022432 gr. N bei 0° und 760 mm Druck.

berechnet für:			gefunden
$C_{10}H_{20}N_2$		p. c.	p. c.
C_{10} =	120 —	71,43	71,20
H_{20} =	20 —	11,90	12,02
N_2 =	28 —	16,67	17,03
	168 —	100,00	100,25

d. Methylhexylketazin



5 gr. Hydrazinhydrat wurden mit 25 gr. Methylhexylketon gemischt. Die Lösung erwärmt sich kaum merklich und es ist nöthig, längere Zeit zu kochen, um die Reaktion zu vollenden. Nach dreistündigem Kochen wurde der Prozess unterbrochen und das erhaltene Produkt wie die anderen Ketazine weiter behandelt. Beim Fraktioniren gingen noch 5 gr. des unveränderten Ketons vom Siedepunkt 170° über, bei 286—290 destillirte das Ketazin als schwach gelbe Flüssigkeit. Zurück blieb ein braunes Oel, welches nicht weiter untersucht wurde. Man erhielt so 13 gr. reines Produkt. Die schlechte Ausbeute findet ihre Erklärung darin, dass sich noch wie oben erwähnt grössere Mengen unangegriffenen Ketons in der Mischung befanden, es ist also nöthig, längere Zeit zu kochen, um die Reaktion vollständig zu machen.

Das Methylhexylketazin ist ein schwach gelber Körper von stark basischem Geruch, es hat das spec. Gewicht 0,8300.

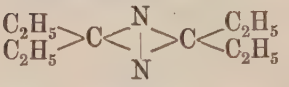
0,1500 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,4172 gr. CO_2

und 0,1721 gr. H_2O entsprechend 0,11377 gr. CO_2 und 0,19122 gr. H_2O.

0,1234 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 746 mm und 24° 12,5 cbc. N entsprechend 0,013742 gr. N bei 760 mm und 0°

	berechnet für:		gefunden:
	$C_{16}H_{32}N_2$	p. c.	p. c.
C_{16}	= 192	76,19	75,85
H_{32}	= 32	12,70	12,75
N_2	= 28	11,11	11,13
	252	100,00	99,73

e. Diaethylketazin



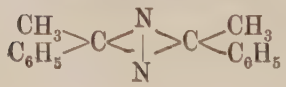
wurde in analoger Weise dargestellt, die Reaktion ging sehr langsam vor sich und wurde durch Kochen unterstützt. Es siedet bei 190—195°.

Aus 26 gr Diaethylketon und 9 gr. Hydrazin wurden 20,5 Diaethylketazin gewonnen. Es ist den vorhin beschriebenen sehr ähnlich, sein Geruch gleicht dem des Dimethylketazins. Das spec. Gewicht beträgt 0,8360. 0,1370 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3572 gr. CO_2 und 0,1440 gr. H_2O entsprechend 0,094718 gr. CO_2 und 0,01600 gr. H.

0,1350 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 24° und 740 mm 20,7 cbc N entsprechend 0,022583 gr. N bei 760 mm und 0°

	berechnet für:		gefunden:
	$(C_{10}H_{20}N_2)$	p. c.	p. c.
C_{10}	= 120 —	71,43	71,10
H_{20}	= 20 —	11,90	11,67
N_2	= 28 —	16,67	16,72
	168 —	100,00	99,49

f. Methyphenylketazin



Acetophenon wirkt weder in der Kälte noch beim Erhitzen bei gewöhnlichem Druck auf Hydrazinhydrat ein, man muss die Einwirkung im geschlossenen Rohr vornehmen.

5 gr. Acetophenon wurden mit $1^1/_2$ gr. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Ketazin schied sich in Form einer gelben Krystallmasse, die von einem gelben Oel durchtränkt war, am Boden des Rohres aus, während eine darüberstehende klare Flüssigkeit aus dem ausgeschiedenen Wasser und dem überschüssigen Hydrazin bestand. Die Krystalle wurden von dem Oel durch Absaugen getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in schönen gelben Nadeln ausschieden; das abfiltrirte Oel wurde in Wasser gegossen, aus welchem es sich nach längerem Stehen und kräftigem Umschütteln als feiner gelblichweisser Niederschlag ausschied, der sich nach dem Umkrystallisiren als identisch mit dem vorhin erwähnten Körper erwies.

Das so erhaltene Methylphenylketazin besitzt eine schöne gelbe Farbe und ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer, in Wasser unlöslich, es schmilzt bei 121° unzersetzt. Beim Kochen mit Säuren zerfällt es wieder unter Wasseraufnahme in Acetophenon und Hydrazin.

Bemerkenswerth ist seine Beständigkeit beim Erhitzen. Im Fraktionskölbchen erwärmt schmilzt es zu einer braungelben Flüssigkeit zusammen, die weit über 360° siedet; es destillirt dann fast die ganze Menge über, indem sie fast momentan erstarrt, und es bleibt nur ein geringer Rückstand. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt das Destillat dasselbe Aeussere wie vorher und schmilzt wieder bei 121°. Man kann das Verfahren mehrfach wiederholen, ohne die geringste Aenderung zu bemerken.

1) 0,1530 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,4545 gr. CO_2 u. 0,00170 gr. H_2O, entsprechend 0,12395 gr. C u. 0,01077 gr. H.

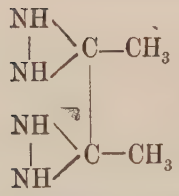
2) 0,1270 gr. gaben bei 14° und 742 mm 13,5 ccm N entsprechend 0,015503 gr. N.

3) 0,1430 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,4250 gr. CO_2 und 0,868 gr. H_2O, entsprechend 0,115909 C und 0,009644 H.

0,143 gr. gaben bei 14° und 742 mm 15 ccm N entsprechend 0,0171895 gr. N.

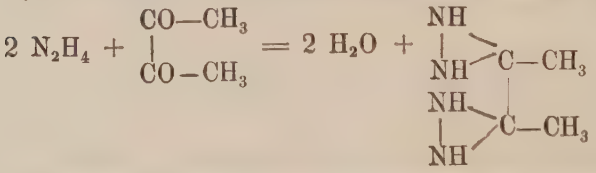
berechnet für:		gefunden:	
$C_{16}H_{16}N_2$	p. c.	I p. c.	II p. c.
C_{16} = 192 —	81,35	81,01	81,04
H_{16} = 16 —	6,78	7,05	6,74
N_2 = 28 —	11,87	12,21	12,02
236 —	100,00	100,27	99,80

3) Einwirkung auf Diketone.



Dihydrazodiacetyl

Hydrazin wirkt in folgender Weise auf Diacetyl ein



Zur Darstellung des Dihydrazodiacetyls trägt man vorsichtig in 2 gr. Diacetyl 2,5 gr. (2 Mol.) Hydrazinhydrat ein.

Die Reaktion geht unter heftigem Zischen und starker Wärmeentwicklung vor sich, so dass man stets gut kühlen muss. Nach Zusatz von ungefähr einem Mol. Hydrazin scheidet sich ein gelbes Oel (wahrscheinlich Monohydrazodiacetyl) aus. Bei weiterem Zusatz von Hydrazinhydrat muss man erwärmen bis das erhaltene Produkt zu einer festen, schwach gelblich gefärbten Krystallmasse er-

starrt, die sich leicht in heissem Alkohol löst. Beim langsamen Erkalten schieden sich lange, kräftige Nadeln aus, welche bei 157—158° schmolzen.

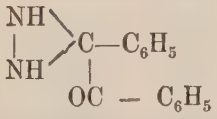
Das so erhaltene Dihydrazodiacetyl ist löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Benzol. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Es gibt mit $AgNO_3$ ein gelblich gefärbtes Silbersalz, das aber fast momentan schwarz wird. Von Säuren wird es schon in der Kälte zerlegt, gegen Alkalien ist es ebenfalls ziemlich unbeständig, Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte.

0,1751 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,2750 CO_2 und 0,1393 gr. H_2O entsprechend 0,074454 gr. C u. 0,015477 gr. H.

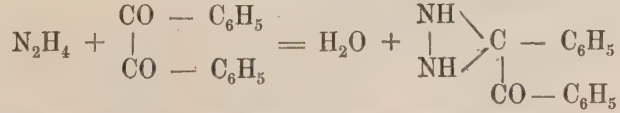
0,1231 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 743 mm und 25° 56 cbc N entsprechend 0,061023 gr. N bei 0° und 760 mm

	berechnet für:		gefunden:
	$C_4H_{10}N_4$	p. c.	p. c.
C_4 =	48 —	42,11	42,49
N_4 =	56 —	49,12	49,57
H_{10} =	10 —	8,77	8,83
	114 —	100,00	100,89

Hydrazobenzil, Phenylbenzoylhydrazomethylen



entsteht aus Hydrazin und Benzil nach folgender Gleichung:



20 gr. Benzil wurden in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, zu der Lösung wurden 6 gr. (1 Mol.) Hydrazin hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Schon nach kurzer Zeit wird die gelbe Flüssigkeit vollständig farblos, und es scheidet sich beim Erkalten fast die ganze

Menge (circa 20 gr.) in weissen schuppigen Krystallen aus. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch eine kleine Portion, die aber gewöhnlich gelb gefärbt und stark mit unverändertem Benzil gemengt ist.

Das so erhaltene Hydrazobenzil ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem leicht, in H_2O schwer löslich, es gibt mit Silbernitrat ein gelbes Silbersalz, das sich aber sofort schwärzt. Bei 149° schmilzt es unter Stickstoffentwicklung, durch Kochen mit Säuren wird es wieder in Hydrazin und Benzil zerlegt.

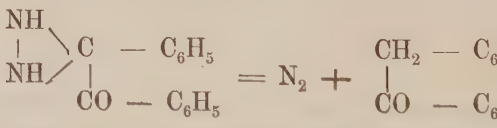
Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1720 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,4710 gr. CO_2 und 0,0840 gr. H_2O, entsprechend 0,12845 gr. C und 0,0933 gr. H.

0,1505 gr. gaben mit Natronkalk erhitzt soviel NH_3, dass 13,1 cbc $^1/_{10}$ Norm. H_2SO_4 gesättigt wurden, also 0,01834 gr. N

berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2O$		p. c.	gefunden: p. c.
C_{14}	= 168 —	75,00	74,68
H_{12}	= 12 —	5,35	5,42
N_2	= 28 —	12,50	12,18
O	= 16 —	7,15	7,72
	224 —	100,00	100,00.

Hydrazobenzil zerfällt beim Destilliren glatt in Stickstoff und Phenylbenzylketon.



5 gr. Hydrazobenzil wurden in einem Fraktionskölbchen, dessen Kühler und Vorlage mit einer Saugpumpe in Verbindung standen, langsam erhitzt, nachdem der Apparat auf circa 30 mm evacuirt war. Beim Schmelzen beginnt eine

sehr lebhafte Gasentwicklung, und das Quecksilber fällt um circa 70 mm, wenn es wieder seine alte Höhe erreicht hat, wird mit dem Erhitzen fortgefahren. Es geht dann eine klare Flüssigkeit über, die den constanten Siedepunkt 220° zeigt, und sofort zu einer weissen strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und schied sich beim Verdunsten desselben in grossen weissen Blättern aus. Im Fraktionskölbchen blieben noch geringe Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs zurück, welcher nicht näher untersucht wurde. Die Ausbeute an destillirtem Produkt war nahezu 60%. Der Schmelzpunkt erwies sich als gleich mit dem des Benzylphenylketons: 55°. Die Analyse bestätigte dessen Zusammensetzung:

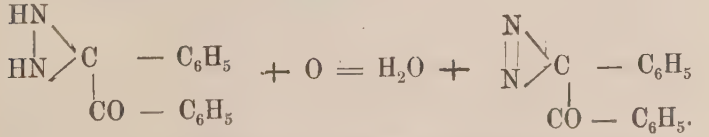
I. 0,123 gr. geben mit CuO verbrannt 0,3835 gr. CO_2 und 0,0690 gr. H_2O entsprechend 0,10450 gr. C und 0,076666 gr H.

II. 0,1010 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3160 gr. CO_2 und 0,0602 gr. H_2O entsprechend 0,086181 gr. C und 0,006888 gr. H

berechnet für: $C_{14}H_{12}O$		gefunden:	
	p. c.	I. p. c.	II. p. c.
C_{14} = 168 —	85,72	85,04	85,32
H_{12} = 12 —	6,12	6,23	6,61
O = 16 —	8,16	8,73	8,07
196 —	100,00	100,00	100,00.

Oxydation des Hydrazobenzils.

Hydrazobenzil wird durch geeignete Oxydationsmittel nach folgender Gleichung oxydirt:



Diazobenzylhphenylketon oder Phenylbenzoyldiazomethylen.

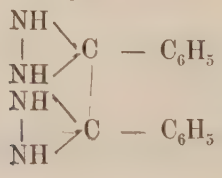
Zur Darstellung desselben wurden 2 gr. Hydrazobenzil in Benzol suspendirt und mit der berechneten Menge Quecksilberoxyd in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche geschüttelt. Nach kurzer Zeit geht die Farbe des Quecksilberoxyds in Grau über, während das Benzol sich gelb färbt, eine Gasentwicklung findet nicht statt. Nach $^1/_2$stündigem Schütteln ist die Reaktion beendet. Das Benzol wird abfiltrirt und der Rückstand einmal mit Benzol ausgewaschen. Beim Verdunsten scheiden sich kleine gelbrothe Krystalle aus, die wieder in Aether gelöst wurden. Beim Verdunsten desselben scheidet sich das Diazobenzylphenylketon in prachtvollen orangerothen Tafeln aus, die Ausbeute beträgt 2 gr. Es schmilzt bei 63° unter Stickstoffentwicklung beim Kochen mit Wasser, sowie bei der Behandlung mit Salzsäure oder Jod in der Kälte entwickelt es Stickstoff.

0,1530 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,4295 gr. CO_2 und 0,640 gr. H_2O; entsprechend 0,117136 gr. CO_2 und 0,007111 gr. H.

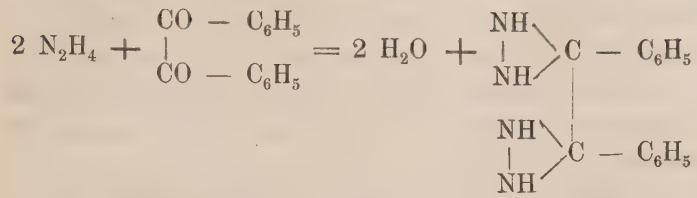
0,1285 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 744 mm und 23° 14,8 ccm N, entsprechend 0,016319 gr. N bei 0° und 760 mm

berechnet für: $C_{14}H_{10}N_2O$			gefunden:
		p. c.	p. c.
C_{14}	= 168 —	75,67	76,56
H_{10}	= 10 —	4,51	4,64
N_2	= 28 —	12,61	12,70
O	= 16 —	7,21	6,10
	222 —	100,00	100,00

Dihydrazobenzil



bildet sich nach folgender Formel:



Es entsteht wenn man Benzil längere Zeit mit 2 Molekülen Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung kocht, die Reaktion ist aber keine durchgreifende, es entsteht immer Monohydrazobenzil, das vom Hydrazin nicht weiter angegriffen wird. So wurden z. B. 20 gr. Benzil mit 2 Molekül Hydrazin 6 Stunden lang in alkoholischer Lösung gekocht. Beim Erkalten schied sich das Monohydrazobenzil in weissen Schuppen aus, während das entstandene Dihydrazobenzil in Nadeln krystallisirte. Nach abermaligem 18stündigem Kochen schien die beim Erkalten ausgeschiedene Masse die Krystallform des Dihydrazobenzils zu besitzen, eine Stickstoffbestimmung ergab aber, dass sich nur ein Theil umgewandelt hatte.

0,1485 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 747 mm u. 26° 222 cbc N, entsprechend 0,024198 gr. bei 0° und 760 mm

	berechnet für:		gefunden:
	$C_{14}H_{12}N_2O$	$C_{14}H_{14}N_4$	
	p. c.	p. c.	p. c.
N =	12,50	23,53	16,30.

Lässt man das Hydrazin im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur einwirken, so gelingt die Umwandlung vollständig. 5 gr. Benzil wurden mit 3 gr. Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° 10 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Röhreninhalt zu einer strahlig krystallinischen etwas gelblich gefärbten Masse, die sich in heissem Alkohol leicht löste. Beim Erkalten schied sich das Dihydrazobenzil in

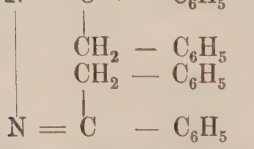
feinen weissen Nadeln aus. Es schmilzt bei 147°, beim Erhitzen auf 190° gibt es Stickstoff und Ammoniak ab, es ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich, von Säuren wird es schon in der Kälte in seine Componenten zerlegt. Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0,1550 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3990 gr. CO_2 und 0,0835 gr. H_2O, entsprechend 0,1088181 gr. C und 0,009277 gr. H.

0,1512 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 742 mm und 21° 32,4 ccm N, entsprechend 0,0360899 gr. bei 0° und 760 mm.

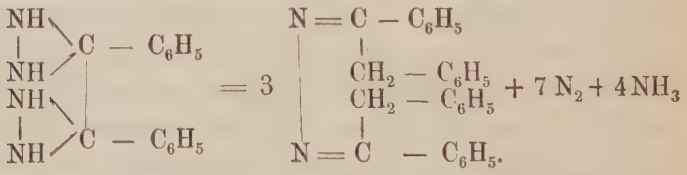
II. 0,1672 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,4326 gr. CO_2 und 0,0947 gr. H_2O, entsprechend 0,1178909 gr. C und 0,01052 gr. H

berechnet für: $C_{14}H_{14}N_4$	p. c.	gefunden: I. p. c.	II. p. c.
C_{14} = 168 —	70,58	70,20	70,50
H_{14} = 14 —	5,89	5,98	6,29
N_4 = 56 —	23,53	23,87	—
238 —	100,00	100,05	—



Azindibenzyl

bildet sich beim Erhitzen von Dihydrazobenzil auf 250° nach folgender Gleichung:



5 gr. Dihydrazobenzil wurden in einem Fraktionskölbchen, das mit einer Evacuirvorrichtung versehen war, ver-

mittelst Oelbad auf 250° erhitzt. Die Gasentwicklung beginnt bei 190°, zuerst ist sie ziemlich schwach, über 200° wird sie lebhafter. Nach 12 Stunden ist die Reaktion beendet, und es bleibt im Fraktionskölbchen ein grün gefärbtes Oel zurück, welches nicht mehr erstarrt. Dasselbe wurde nun mit heissem Alkohol behandelt, in welchem es sich zum Theil auflöste, während ein gelb gefärbtes Pulver zurückblieb.

Dasselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Alkohol ausgewaschen und aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten scheidet es sich in gelben glänzenden Nadeln aus.

Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich beim Verdunsten noch eine ziemliche Quantität der Azinverbindung aus, so dass die Ausbeute eine sehr gute wird.

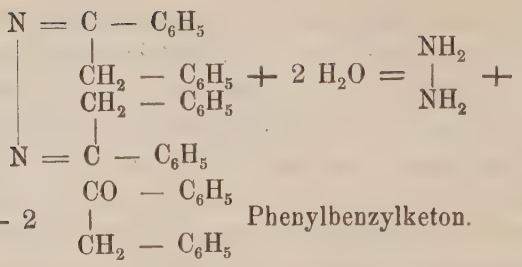
Das Azindibenzyl schmilzt bei 161—162°, es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich selbst in heissem Wasser, leicht löslich in Benzol. Mit salpetersaurem Silber gibt es ein weisses Silbersalz, das sich in Salpetersäure löst. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzollösung wird es nicht verändert.

0,1185 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 25° und 741 mm 8 cbc N, entsprechend 0,0086936 gr. N bei 0° und 760 mm.

0,1548 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,4936 gr. CO_2 und 0,0885 gr. H_2O, entsprechend 0,009833 gr. H und 0,134618 gr. C

berechnet für: $C_{28}H_{24}N_2$		p. c.	gefunden: p. c.
C_{28}	= 336 —	86,60	86,96
H_{24}	= 24 —	6,19	6,34
N_2	= 28 —	7,21	7,33
	388 —	100,00	100,63.

Azindibenzyl zerfällt beim Kochen mit Säuren durch Wasseraufnahme in Phenylbenzylketon und Hydrazin nach der Gleichung:



Phenylbenzylketon.

Azindibenzyl wurde mit verdünnter Schwefelsäure in einem Fraktionskölbchen, welches mit einem Kühler versehen war, gekocht. Das entstandene Phenylbenzylketon ging mit Wasserdampf über und wurde von dem Wasser durch Extrahiren mit Aether getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers schieden sich weisse Krystalle aus, die bei 55° schmolzen und die Zusammensetzung des Benzylphenylketons ergaben.

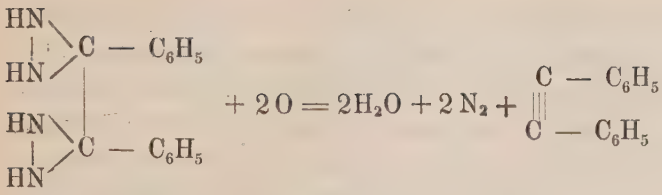
0,1070 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3347 gr. CO_2 und 0,0585 gr. H_2O, entsprechend 0,0912818 gr. C und 0,00650 gr. H

berechnet für: $C_{14}H_{12}O$		p. c.	gefunden: p. c.
C_{14}	= 168 —	85,72	85,31
H_{12}	= 12 —	6,12	6,14
O	= 16 —	8,16	8,55
	196 —	100,00	100,00.

Die im Fraktionskolben zurückgebliebene Flüssigkeit schied nach dem Eindampfen schwefelsaures Hydrazin aus, mit Bittermandelöl zeigte dasselbe die charakteristische Reaktion. Der Schmelzpunkt des entstandenen Körpers war gleich dem des Benzalazins (93°).

Oxydation des Dihydrazobenzils.

Dihydrazobenzil zerfällt beim Oxydiren mit Quecksilberoxyd glatt in Stickstoff, Wasser und Tolan, nach der Gleichung:



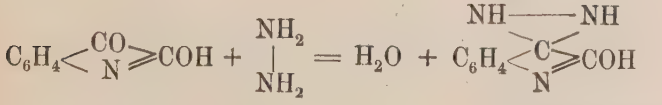
Behandelt man in Benzol suspendirtes Dihydrazobenzil mit der berechneten Menge Quecksilberoxyd, so tritt schon in der Kälte die Oxydation ein. Die Lösung färbt sich roth, entwickelt aber sehr stark Stickstoff und wird nach kurzer Zeit vollständig farblos. Das Benzol wurde abgeblasen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem er sich in langen farblosen Spiessen ausschied, der Schmelzpunkt derselben ist 60°. Eine Analyse ergab die Zusammensetzung des Tolans.

0,1769 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,6129 gr. CO_2 und 0,0915 gr. H_2O entsprechend 0,167154 gr. C und 0,010166 gr. H

berechnet für: $C^6{}_4H_{10}$			gefunden:
		c. p.	p. c.
C_{14} =	168	94,38	93,95
H_{10} =	10	5,62	5,74
	178	100,00	99,69.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin.

Hydrazinhydrat wirkt auf Isatin nach folgender Gleichung:



Hydrazoisatin.

20 gr. Isatin wurden in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Zu der heissen Lösung wurden 7 gr. Hydrazin-

hydrat tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen reagirt unter Aufschäumen und nach Zusatz von einigen Grammen Hydrazinhydrat geht die tiefrothe Farbe der Lösung in Braun über. Wenn alles zugesetzt ist, wird die Mischung ungefähr 10 Minuten gekocht. Schon während des Kochens beginnt die Abscheidung des Produktes, welches sich beim Erkalten als gelbgefärbtes crystallinisches Pulver in grossen Mengen ausscheidet. Dasselbe wurde abgesaugt und zweimal mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man 18 gr. reine Substanz. Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhielt man noch $2^1/_2$ gr. ziemlich reines Produkt, so dass die Ausbeute der Theorie ziemlich nahe kommt. Das Hydrazoisatin ist ein schmutzig gelber Körper, der in kleinen mikroskopischen Nädelchen krystallisirt. In Alkohol ist er ziemlich schwer löslich, beim Kochen mit Säuren geht er wieder in Isatin und Hydrazin über.

I. 0,1529 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3345 gr. CO_2 und 0,0072222 gr. H.

0,112 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 17° und 738 mm 26,2 cbc N entsprechend 0,02951168 gr. bei 0° u. 760 mm.

II. 0,1260 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,2758 gr. CO_2 und 0,0537 gr. H_2O entsprechend 0,015218 gr. C und 0,005966 gr. H.

0,1275 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 13° u. 748 mm 29 cbc N entsprechend 0,0332659 gr. bei 0° und 760 mm

berechnet für: $C_8H_7N_3O$			gefunden:	
		p. c.	I.	II.
C_8 =	96 —	59,63	59,14 —	59,69
H_7 =	7 —	4,34	4,72 —	4,73
N_3 =	42 —	28,08	28,34 —	28,09
O =	16 —	9,95	9,80 —	9,49
	161 —	100,00	100,00 —	100,00

Beim Erhitzen auf 190° bräunt es sich, bei 219° schmilzt es unter lebhafter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung. Führt man den Prozess im Vacuum aus, so geht die Spaltung glatt unter Bildung von Oxindol vor sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\N\end{matrix}(N_2H_2)>C(OH)=N_2+C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}>C.OH=N_2+$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CO.$$

5 gr. Hydrazoisatin wurden im Vacuum erhitzt. Zunächst begann eine lebhafte Stickstoffentwicklung und die Quecksilbersäule fiel sehr rasch um ca. 60 mm, dann ging bei 255° und 90 mm Druck ein constant siedender Körper über, der in der Vorlage zu einer weissen strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Das erhaltene Produkt wurde nochmals im Vaccum destillirt und ging bei 227° und 73 mm über, ohne einen beträchtlichen Rückstand zu lassen. Man erhielt so nahezu 3 gr.

Das Destillat zeigte vollkommen die Eigenschaft des Oxindols. Es schmilzt bei 120°, besitzt einen unangenehmen fäcalartigen Geruch, ist in heissem Alkohol leicht löslich, reducirt ammoniakalische Silberlösung und gibt ein weisses Silbersalz. Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0,1212 gr. mit CuO verbrannt 0,3196 gr. CO_2 und 0,0612 gr. H_2O entsprechend 0,0872545 gr. C u. 0,00680 gr. H.

0,1140 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 744 mm und 26° 11,3 cbc N entsprechend 0,0122661 gr. bei 0° und 760 mm

berechnet für: C_8H_7NO		gefunden:
	p. c.	p. c.
C_8 = 96 —	72,18	71,98
H_7 = 7 —	5,26	5,61
N = 14 —	10,52	10,75
O = 16 —	13,04	11,66
133 —	100,00	100,00.

Das so erhaltene Oxindol konnte auch durch Behandlung mit Essigsäurehydrid im geschlossenen Rohr bei 100° in Acetyloxindol übergeführt werden. Dasselbe zeigte beim Erhitzen ganz genau das von Bayer und Suida[1]) angegebene Verhalten, es sinterte bei 116° zusammen und schmolz bei 126°. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser schied es sich in langen Nadeln aus, welche den scharfen Schmelzpunkt 126° zeigten, ohne sich vorher zu verändern.

Oxydation des Hydrazoisatins.

Dieselbe wurde in derselben Weise wie beim Hydrazobenzil ausgeführt; sie geht jedoch bedeutend schwieriger vor sich und muss durch Kochen bewerkstelligt werden. Durch Eindampfen des Benzols erhielt man das Diazoisatinquecksilber als braunes Pulver, welches beim Erhitzen lebhaft verpufft und in Alkohol schwer löslich ist. Beim Uebergiessen mit Salzsäure oder bei der Behandlung mit Jod in alkoholischer Lösung findet Stickstoffentwicklung statt. Näher untersucht wurde das Diazoisatinquecksilber nicht.

4) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenole.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenole spaltet sich nur das eine Molekül Wasser, welches das Hydrat bildet, ab, und das Hydrazin lagert sich an das Phenol unter Bildung unbeständiger Salze, z. B.

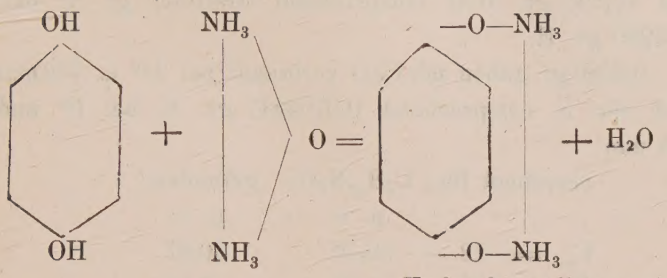
$$\begin{matrix} C_6H_5OH \\ C_6H_5OH \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!>\!O = H_2O + \begin{matrix} C_5H_5ONH_3 \\ | \\ C_6H_5ONH_3 \end{matrix}$$

Phenoldiammonium.

Uebergiesst man trockenes Phenol mit Hydrazinhydrat, so bildet sich ein weisser Körper, der bei 55—57° schmilzt,

1) Ber. 12, 1327.

derselbe zersetzt sich jedoch schon beim Trocknen unter dem Exsiccator. Die Verbindung des Hydrochinons mit Hydrazin geht nach folgender Gleichung vor sich:



Hydrochinondiammonium.

5,5 gr. Hydrochinon werden in Aether gelöst, zu der Lösung setzt man 3 gr. Hydrazinhydrat langsam zu. Jeder Tropfen ruft sofort die Bildung des Salzes hervor, welches sich in weissen Blättchen niederschlägt. Nachdem alles Hydrazin zugesetzt ist, filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit Aether aus, und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochinondiammonium in derben weissen Krystallen aus, die bei 154° schmelzen, indem sie sich unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Die Ausbeute betrug $6^1/_2$ gr. Das Hydrochinondiammonium ist sehr zersetzlich, es scheidet schon in trockenem Zustande Hydrazin ab; bringt man in Gefässe, in denen das Salz aufbewahrt wird, rothes Lakmuspapier, so färbt sich dieses blau. Auch in kalter wässeriger Lösung geht die Zersetzung vor sich. Schüttelt man dieselbe z. B. mit Benzaldehyd; so erscheint eine Trübung durch ausgeschiedenes Benzalazin, dieselbe wird mit der Zeit immer stärker, und es bildet sich schon nach einem Tage ein dicker Niederschlag von Benzalazin. Kocht man die wässerige Lösung mit Benzaldehyd, so tritt diese Zersetzung sofort ein, ebenso wird Fehling'sche Lösung

beim Kochen oder beim Versetzen mit Säuren in der Kälte sofort, bei gewöhnlicher Temperatur langsam reduzirt.

0,1790 gr. gaben mit CuO verbrannt 0,3339 gr. CO_2 und 0,1152 gr. H_2O entsprechend 0,091063 gr. C und 0,01280 gr. H.

0,3580 gr. gaben mit CuO verbrannt bei 21° u. 742 mm 63,4 cbc N entsprechend 0,0704247 gr. N bei 0° und 760 mm

berechnet für: $C_6H_{10}N_2O_2$			gefunden:
		p. c.	p. c.
C_6 =	72 —	50,70	50,87
H_{10} =	10 —	7,04	7,15
N_2 =	28 —	19,72	19,67
O =	32 —	22,54	22,31
	142 —	100,00	100,00.